

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 684 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C23C 28/00, C23C 14/06,  
C23C 14/02, C23C 14/22

(21) Anmeldenummer: 99113848.8

(22) Anmeldetag: 15.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.07.1998 DE 19832571

(71) Anmelder: Hauzer Industries B.V.  
5916 PA Venlo (NL)

(72) Erfinder:

• Trinh, T.T.  
6291 BP Vaals (NL)

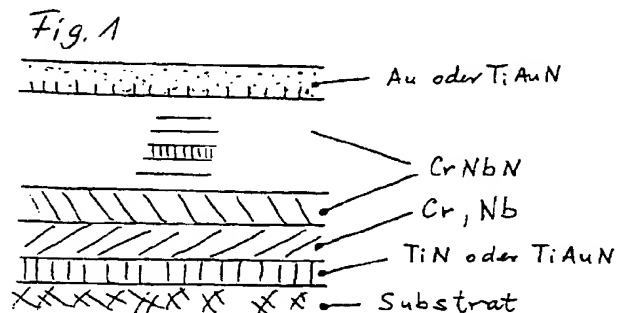
• Van der Kolk, G.J.  
6026 RG Maarheze (NL)  
• Fleischer, W.  
5988 KG Helden (NL)  
• Hurkmans, A.P.A.  
5862 AE Geysteren (NL)

(74) Vertreter:

Manitz, Finsterwald & Partner  
Postfach 22 16 11  
80506 München (DE)

### (54) Mehrlagenschicht und Verfahren zu deren Herstellung

(57) Es wird eine Mehrlagenhartstoffschicht beschrieben, die aus einem oder mehreren der Metalle Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo und/oder Nitriden, Karbiden, Karbonitriden, Oxiden oder Sulfiden dieser Metalle und/oder deren Legierungen oder Mischphasen und wenigstens einer Schicht mit einem Anteil von mindestens von 5 %-at der Elemente Au oder Ag besteht.



EP 0 974 684 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Substrat mit einer nach dem PVD-Verfahren aufgetragenen Mehrlagen-Hartstoffschicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Mehrlagenschicht.

[0002] Mehrlagen-Hartstoffschichten sind prinzipiell bekannt und haben sich in der Praxis für verschiedenartige Anwendungsfälle bewährt.

[0003] Immer wieder problematisch und demgemäß verbesserungsbedürftig ist vor allem die Korrosionsbeständigkeit derartigen Mehrlagenschichten.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es daher, Mehrlagen-Hartstoffschichten zu schaffen, die den mit derartigen Schichten versehenen Substraten bzw. Bauteilen hohe Korrosionsbeständigkeit und Abriebfestigkeit verleihen.

[0005] Gelöst wird diese Aufgabe nach der Erfindung im wesentlichen durch eine Mehrlagen-Hartstoffschicht, bestehend aus einem oder mehreren der Metalle Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo und/oder Nitriden, Karbiden, Karbonitriden, Oxiden oder Sulfiden dieser Metalle und/oder deren Legierungen oder Mischphasen und wenigstens einer Schicht mit einem Anteil von mindestens von 5 %-at der Elemente Au oder Ag.

[0006] Das Schichtsystem gemäß der Erfindung erbringt eine überraschend wirksame Sperrwirkung, die durch werkstoffliche Eigenschaften der verwendeten Metalle sowie die Anwendung eines PVD-Verfahrens bedingt ist, wobei es der spezielle Schichtaufbau mit sich bringt, daß elektrochemische Korrosionsprozesse vermieden bzw. unterbrochen werden und außerdem die Mikroporen der Substratoberflächen und der einzelnen Schichten abgedichtet werden.

[0007] Die Au oder Ag enthaltende Sperrschicht kann sowohl unmittelbar auf der Substratoberfläche vorgesehen als auch in den nachfolgenden Mehrlagenschichtaufbau integriert sein und sogar als Topschicht verwendet werden.

[0008] Weitere besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sowie bevorzugte Verfahrensmerkmale zur Realisierung einer Mehrlagen-Hartstoffschicht gemäß der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben und werden in der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert; in der Zeichnung zeigt:

Figur 1 ein Beispiel für den Schichtaufbau einer erfindungsgemäßen Mehrlagen-Hartstoffschicht, und

Figur 2 eine für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Beschichtungsanlage in schematischer Darstellung.

[0009] Figur 1 zeigt in schematischer Weise ein Beispiel einer korrosionsbeständigen und verschleißfesten

Mehrlagenschicht nach der Erfindung, wie sie für dekorative Gegenstände und auch allgemein für Bauteile verwendbar ist.

[0010] Die Mehrlagen-Hartstoffschicht nach der Erfindung ist auf einem Substrat aufgebracht, bei dem es sich um Bauteile oder Gegenstände handeln kann, die aus Kunststoff, Aluminium, Zink, Messing, Kupfer, rostfreien Stählen und dergleichen bestehenden können. In bestimmten Anwendungsfällen, z.B. im Falle von Sanitärarmaturen, kann das jeweilige Substrat auch mit einer oder mehreren galvanisch aufgetragenen Schichten, beispielsweise aus Nickel oder Chrom, vorbehandelt sein, bevor die Mehrlagen-Hartstoffschicht aufgebracht wird.

[0011] Bevorzugt wird vor dem Beginn der eigentlichen Beschichtung ein Metallionenätzvorgang mittels kathodischer Bogenentladung durchgeführt, um eine Verankerungszone zu schaffen, worauf dann die Weiterbeschichtung mittels Sputtering und/oder kathodischer Bogenentladung erfolgt.

[0012] Für den Metallionenätzvorgang können die Metalle Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo, Cu, Ni, Au, Ag oder deren mehrphasige Kombinationen Verwendung finden.

[0013] Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist auf das Substrat eine Schicht aus TiN oder TiAuN aufgebracht, wobei im Falle einer TiAuN-Schicht diese Schicht eine Sperrwirkung entfalten kann, die sich hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit vorteilhaft auswirkt.

[0014] Auf die an das Substrat anschließende Schicht folgt wenigstens eine Schicht aus Cr, Nb und anschließend eine Mehrzahl von Schichten aus CrNbN. Die Topschicht wird, insbesondere wenn es sich um dekorative Gegenstände handelt, von Au oder TiAuN gebildet, wobei jede der Au enthaltenden Schichten mindestens 5 %-at an Au enthält.

[0015] Die Schichtzusammensetzung, die Anzahl der Schichten und die Art der zu verwendenden Topschicht hängt vom jeweiligen Anwendungsfall ab und kann im Rahmen der in den Patentansprüchen angegebenen Möglichkeiten anwendungsbezogen variiert werden.

[0016] Figur 2 zeigt eine bevorzugt zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung verwendbare Beschichtungsanlage.

[0017] Diese Anlage ist strichliert im geschlossenen Zustand und mit ausgezogenen Linien mit geöffneten bzw. aufgeschwenkten Kammertüren dargestellt. Im geöffneten Zustand sind die Targets besonders leicht und bequem zugänglich. Die Anlage weist fünf Targets 1, 2, 3, 4, 5 auf, wobei die Targets 1 und 2 in einer aufschwenkbaren Kammerwand und die Targets 3 und 4 in der anderen aufschwenkbaren Kammerwand gehalten sind. Es handelt sich um Rechteck-Targets, die sich bezogen auf die Zeichnung vertikal erstrecken und wahlweise bevorzugt als kathodische Bogenentladungsverdampfer und als unbalancierte Magnetrons betrieben werden können.

[0018] Das bereits angesprochene ABS-Verfahren, das mit dieser Anlage realisierbar ist, wird im einzelnen in der europäischen Patentanmeldung 90 909 697.6 beschrieben.

[0019] Die Beschichtungsanlage weist neben einer Turbomolekularpumpe 6 vor allem einen Substraträger 8 auf, der einerseits um eine zentrale Achse rotiert und andererseits Substrathalter aufweist, die wiederum um ihre Achse rotieren, so daß durch den Vorbeilauf der Substrate vor den verschiedenen Targets die jeweils gewünschte Schichtbildung erfolgen kann.

[0020] Bei dem ABS-Verfahren werden die Vorteile des kathoden Bogenverdampfungsverfahrens mit denen der Kathodenzerstäubung mit dem unbalancierten Magnetron miteinander verbunden. Bei dem anfänglichen Ätzprozeß im Rahmen einer kathodischen Bogenverdampfung wird nicht nur das zu beschichtende Substrat gereinigt, sondern es wird auch durch Ionenimplantation und Diffusion der jeweiligen Metallkomponente im Substrat eine Verankerungszone im allernächsten Bereich zur Substratoberfläche gebildet, die zu einer wesentlichen Steigerung der Haftfestigkeit zwischen der Mehrlagen-Hartstoffbeschichtung und dem Substrat führt.

[0021] Bei der Herstellung des zur Schichtbildung benötigten Metaldampfes werden die in der Beschichtungsanlage vorgesehenen Targets aus den Metallen Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo, Cu, Ni, Au, Ag bzw. daraus gebildeten Legierungen oder Mischphasen verwendet. Als Target für das Aufbringen von Au oder Ag kann ein Target mit 100 %

[0022] Reinheitsgrad verwendet werden, aber es ist auch möglich, Targets zu verwenden, die aus einer Legierung von Au oder Ag und den bereits genannten Metallen bestehen, so daß der Au- oder Ag-Anteil vorzugsweise nur im Bereich von 50 % und weniger liegt.

[0023] Durch Aktivierung bzw. Zuschaltung der jeweiligen Targets läßt sich die Schichtbildung in der jeweils gewünschten Weise gestalten, und es ist auch problemfrei möglich, den Metallanteil der hergestellten Hartstoffschicht von der Oberfläche des Substrats zur Oberfläche der Beschichtung hin sowohl kontinuierlich als auch in mehrstufiger Weise zu verändern.

[0024] Die hergestellten Mehrlagen-Hartstoffschichten zeichnen sich jedoch stets durch hohe Korrosionsbeständigkeit aus und es ist ohne Schwierigkeiten möglich, hohe Abriebfestigkeiten und geringe Schichtrauigkeiten zu erzielen.

#### Patentansprüche

1. Substrat mit einer nach dem PVD-Verfahren aufgetragenen Mehrlagen-Hartstoffschicht, bestehend aus einem oder mehreren der Metalle Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo und/oder Nitriden, Karbonitriden, Oxiden oder Sulfiden dieser Metalle und/oder deren Legierungen oder Mischphasen und wenigstens einer Schicht mit einem Anteil von

mindestens von 5 %-at der Elemente Au oder Ag.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die einen Anteil von Au oder Ag aufweisende Schicht zwischen der Oberfläche des Substrats und den nachfolgenden Schichten vorgesehen ist.

3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens eine einen Anteil von Au oder Ag aufweisende Schicht zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten der Mehrlagenschicht vorgesehen ist.

4. Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die einen Anteil von Au oder Ag aufweisende Schicht als Topschicht vorgesehen ist.

5. Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Mehrlagen-Hartstoffschicht auf einer ein- oder mehrlagigen, auf das Substrat aufgetragenen Galvanoschicht, insbesondere aus Ni oder Cr, vorgesehen ist.

6. Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Substratmaterial rostfreie Stähle, Kunststoffe, Aluminium, Zink, Messing oder Kupfer vorgesehen sind.

7. Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Metallanteil der Hartstoffschicht ausgehend von der Substratoberfläche zur Topschicht hin in vorgebar, insbesondere kontinuierlicher oder mehrstufiger Weise zunimmt.

8. Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Schichtdicken der einzelnen Schichten der Mehrlagenschicht zumindest im wesentlichen gleich sind.

9. Verfahren zur Herstellung einer Mehrlagenschicht auf einem Substrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Mehrlagenschicht nach dem ABS-Verfahren, nach einem kombinierten kathodischen Bogenentladungs- und Kathodenzerstäubungsver-

fahren oder nach dem kathodischen Bogenentladungsaufdampfverfahren auf das Substrat aufgebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, 5  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß vor dem Aufbringen einer ersten Teilschicht der Mehrlagenschicht mittels kathodischer Bogenentladung ein Metallionenätzvorgang zur Bildung einer Verankerungsschicht durchgeführt und dabei als 10  
Metall Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al, Mo, Cu, Ni, Au, Ag oder deren mehrphasige Kombination verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, 15  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß nach dem Metallionenätzvorgang die Mehrschichtbildung mittels Sputtering und/oder einer kathodischen Bogenentladung erfolgt. 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, 25  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß zur Mehrschichtbildung in einer Beschichtungsanlage mit zumindest einfach rotierendem Substratträger mehrere um den Substratträger verteilt angeordnete Targets verwendet werden, die aus verschiedenen Metallen, deren Legierungen oder aus Mischphasen bestehen. 30
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, 35  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß die Au oder Ag enthaltende Schicht von einem Target mit einem Au- oder Ag-Anteil von 100 % Reinheitsgrad bis 50 % Reinheitsgrad mit einer Zulegierung des jeweiligen Restanteils aus den Metallen nach Anspruch 10 resultiert. 40  
45  
50  
55

Fig. 1

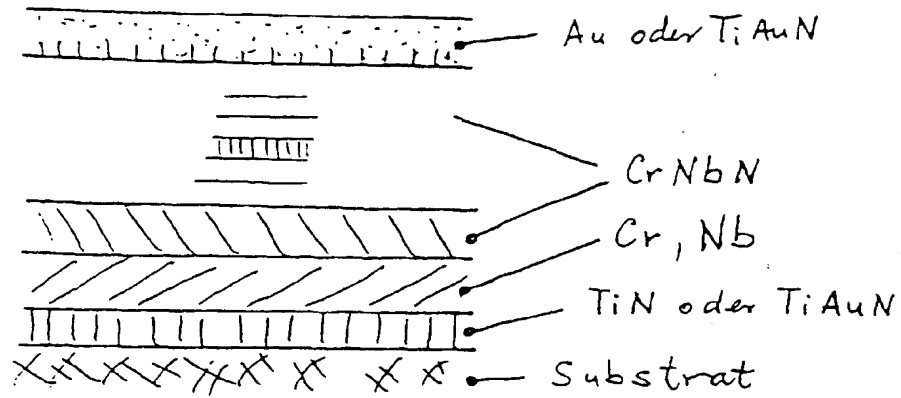
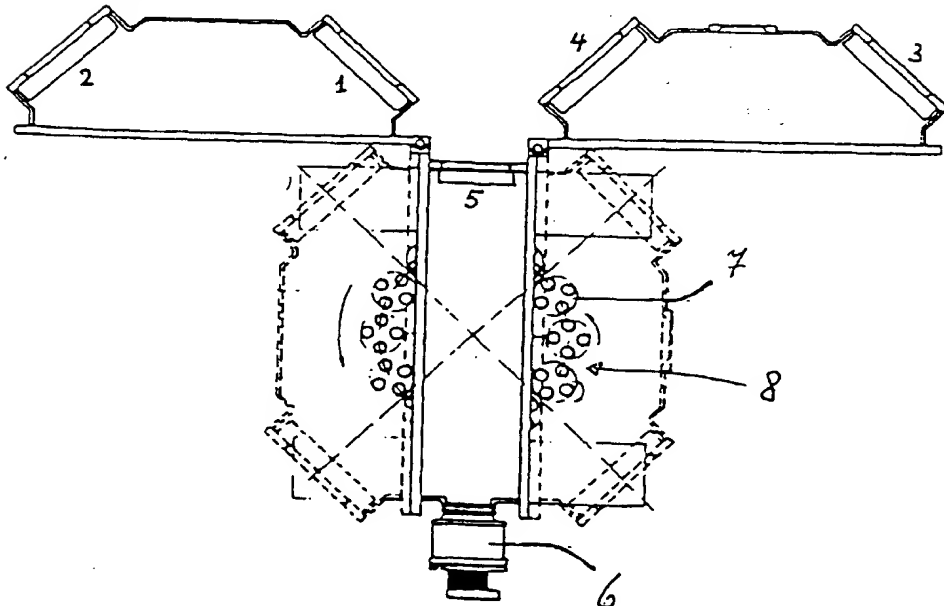


Fig. 2





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 3848

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 898 768 A (RANDHAWA HARBHAJAN S) 6. Februar 1990 (1990-02-06)	1,4-7,9, 12,13	C23C28/00 C23C14/06 C23C14/02 C23C14/22
Y	* Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 51 * * Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 29 *	10,11	
X	US 4 591 418 A (SNYDER JAMES R) 27. Mai 1986 (1986-05-27)	1-6	
A	* Beispiel 1 *	7-13	
X	US 5 234 561 A (BUSKE JEFFREY M ET AL) 10. August 1993 (1993-08-10)	1,4,9, 12,13	
	* Spalte 5, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 28 *		
	* Spalte 9, Zeile 14 - Zeile 15; Abbildung 22 *		
X	EP 0 611 833 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 24. August 1994 (1994-08-24)	1,4,6,8	
	* Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 54 *		
	* Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 41; Beispiel 3 *		
X	GB 2 284 431 A (BEIJING GREAT WALL TI GOLD COR) 7. Juni 1995 (1995-06-07)	1,4	
	* Beispiele 1,2 *		
Y,D	EP 0 404 973 A (HAUZER HOLDING) 2. Januar 1991 (1991-01-02)	10,11	
	* Ansprüche 1,2 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>11. November 1999</b>	Prüfer <b>Ekhult, H</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichttechnische Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3848

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4898768 A	06-02-1990	EP 0462228 A	27-12-1991
		WO 9009464 A	23-08-1990
		US 5037517 A	06-08-1991
US 4591418 A	27-05-1986	AU 570602 B	17-03-1988
		AU 3761885 A	01-05-1986
		BR 8500366 A	09-09-1986
		CA 1211073 A	09-09-1986
		CH 671584 A	15-09-1989
		CN 1003523 B	08-03-1989
		DE 3506623 A	30-04-1986
		FR 2572421 A	02-05-1986
		GB 2166162 A, B	30-04-1986
		IN 162532 A	04-06-1988
		IT 1184597 B	28-10-1987
		JP 1724274 C	24-12-1992
		JP 4008503 B	17-02-1992
		JP 61104069 A	22-05-1986
US 5234561 A	10-08-1993	KEINE	
EP 0611833 A	24-08-1994	CN 1093892 A	26-10-1994
		DE 69409278 D	07-05-1998
		DE 69409278 T	23-07-1998
		HK 1009717 A	04-06-1999
		JP 6299334 A	25-10-1994
		SG 38857 A	17-04-1997
		JP 7011462 A	13-01-1995
GB 2284431 A	07-06-1995	CN 1089665 A	20-07-1994
EP 0404973 A	02-01-1991	AT 101661 T	15-03-1994
		DE 3941918 A	03-01-1991
		DE 59004614 D	24-03-1994
		WO 9100374 A	10-01-1991
		EP 0439561 A	07-08-1991
		US 5306407 A	26-04-1994

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82





**Multilayer and method for its manufacture**

Patent Number: EP0974684  
Publication date: 2000-01-26  
Inventor(s): FLEISCHER W (NL); TRINH T T (NL); HURKMANS A P A (NL); VAN DER KOLK G J (NL)  
Applicant(s): HAUZER IND BV (NL)  
Requested Patent: ☐ EP0974684  
Application Number: EP19990113848 19990715  
Priority Number(s): DE19981032571 19980720  
IPC Classification: C23C28/00; C23C14/06; C23C14/02; C23C14/22  
EC Classification: C23C14/06, C23C14/02A2, C23C14/02B2, C23C28/00  
Equivalents: ☐ DE19832571

**Abstract**

A PVD multilayer hard material coated substrate, including a silver- or gold-containing layer, is new. A substrate, having a PVD multilayer hard material coating consisting of one or more of Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Al and Mo and/or their nitrides, carbides, carbonitrides, oxides, sulfides and/or alloys or mixed phases, includes one or more layers containing 5 at. % Au or Ag. An Independent claim is also included for production of a multilayer coating on a substrate as described above by the ABS method, by a combined cathodic arc discharge and cathodic sputtering method or by a cathodic arc vapor deposition method. Preferred Features: The silver- or gold-containing layer is provided between the substrate and the adjacent layer, between adjacent layers and/or above the multilayer. The substrate consists of stainless steel, plastic, aluminum, zinc, brass or copper.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

